

Radiation curable laminate sheet useful for production of automobile parts contains binding agent having specified glass transition temperature

Publication number: DE19917965

Publication date: 2000-10-26

Inventor: KOENIGER RAINER (DE); BECK ERICH (DE); GREFENSTEIN ACHIM (DE); SCHWALM REINHOLD (DE); AICHHOLZER WALTER (DE); GRUBER THOMAS (DE); HOLDIK KARL (DE); VEEH MARGIT (DE); VOGEL CLAUDIA (DE)

Applicant: DAIMLER CHRYSLER AG (DE); BASF AG (DE)

Classification:




- international: *B32B27/18; B29C45/14; B29C47/02; B29C47/06; B32B27/08; B32B27/32; B32B27/36; B05D3/06; B29C35/08; B29K23/00; B29L9/00; B29L31/30; B32B27/18; B29C45/14; B29C47/02; B29C47/06; B32B27/08; B32B27/32; B32B27/36; B05D3/06; B29C35/08; (IPC1-7): B32B27/32; B29C59/16; B29D9/00; B32B27/30; B32B31/28*

- European: B29C45/14Q4; B29C47/06; B32B27/08

Application number: DE19991017965 19990421

Priority number(s): DE19991017965 19990421

Also published as:

 WO0063015 (A1)
 EP1171298 (A1)
 US6777089 (B1)
 MXPA01010586 (A)
 EP1171298 (A0)

more >>

Report a data error here

Abstract of DE19917965

A radiation curable laminate sheet or film (I) comprises (A) a substrate layer and (B) a covering layer. (B) comprises a radiation curable composition that contains a binding agent having a glass transition temperature of greater than 40 deg C. Independent claims are included for (i) a process for the production of (I) by applying (B) in the form of a melt, solution or dispersion and drying as required and (ii) a process for the production of coated molded polymer articles, preferably motor vehicle parts bonding the laminate (I) onto the molded article and curing (B) by irradiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Claims of DE19917965

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Radiation-hardenable group layer plate or - foil from at least one substrate layer and a surface layer, by the fact characterized that the surface layer consists of a radiation-hardenable mass, which contains a bonding agent with a glass transition temperature above 40 DEG C.
2. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with requirement 1, whereby the surface layer is transparency.
3. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with requirement 1 or 2, whereby between the substrate layer and the surface layer still another coloring intermediate layer is.
4. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 3, whereby between the coloring intermediate layer and the surface layer still another layer from polymethyl metacrylate is.
5. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 4, whereby the radiation-hardenable mass is unvernetzt.
6. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 5, whereby the radiation-hardenable mass contains polymers with ethylenisch ungesättigten groups, if necessary in the mixture with low-molecular, radiation-hardenable connections or mixtures of satisfied, thermoplastic polymers with ethylenisch insatiated connections.
7. Radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 6, whereby it acts with the substrate layer around a layer out of thermoplastic polymers, in particular polymethyl metacrylates, Polybutylmethacrylate, PU, polyethylene terephthalates, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, polyvinyl chlorides, polyesters, polyolefins, PP, polycarbonates, acrylonitrile butadiene styrene polymers (ABS), Acrylstrylacrylnitrilcopolymere (ASP), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether or their mixtures.
8. Procedure for the production of the radiation-hardenable group layer plate or - foils in accordance with one of the requirements 1 to 7, by the fact characterized that the radiation-hardenable mass in form of a melt, a solution or a dispersion is laid on and the coating is dried in case of the solution or dispersion.
9. Procedure for the production of the radiation-hardenable group layer plate or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 7, by the fact characterized that the radiation-hardenable mass is extruded.
10. Procedure for the production of the radiation-hardenable group layer plate and - foil in accordance with requirement 9, by the fact characterized that the radiation-hardenable mass and at least a further layer are coextrudiert.
11. Procedure for the production of coated shaped parts, in particular motor vehicle parts, by the fact characterized that the radiation-hardenable group layer plate is glued on or - to foil in accordance with one of the requirements 1 to 7 the shaped parts and afterwards the surface layer is hardened by radiation.
12. Procedure for the production of coated shaped parts from plastic, in particular motor vehicle parts, by the fact characterized that the radiation-hardenable group layer plate is behind-squirted or - foil in accordance with one of the requirements 1 to 7 in a depth tool punched and the back of the substrate layer with the plastic mass, whereby the radiation hardening of the surface layer takes place after the deep-drawing procedure or after the Hinterspritzen.
13. Coated shaped parts, available in a procedure in accordance with requirement 11 or 12.

▲ top

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of DE19917965

[Print](#)[Copy](#)[Contact Us](#)[Close](#)

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention concerns a radiation-hardenable group layer plate or - foil from at least one substrate layer and a surface layer, by the fact characterized that the surface layer consists of a radiation-hardenable mass with a glass transition temperature above 40 DEG C.

Furthermore the registration concerns a procedure for the production of the radiation-hardenable group layer plates or - foil as well as a procedure for the production of shaped parts, which are coated with this plate or foil.

From DE-A-196 28,966 and DE-A-196 54,918 is lacquer foils well-known, whereby the lacquer exhibits a glass transition temperature under 40 DEG C. The hardening must take place in two steps. Before gluing the foil on substrates a selective hardening takes place, thereafter the final hardening.

From EP-A-361 351 likewise a lacquer foil is well-known. Here the radiation hardening of the foil before applying the foil takes place on the shaped parts which can be coated.

In DE-A-196 51,350 (O.Z. 47587) group layer plates become and - foils described, which consist of thermoplastic materials and exhibit no radiation-hardenable coating.

With that well-known radiation-hardenable lacquer foils it is unfavorable that the jet hardening must often take place in several steps, how in DE-A-196 28,966 is described. During a complete radiation hardening of the foil before the coating procedure the foil becomes often inflexibly and with difficulty ductile, which for the further processing of the foil is unfavorable.

With well-known radiation-hardenable foils the coated shaped parts have often a scratching firmness lacking and an elasticity lacking with mechanical effects. Task of the available invention therefore radiation-hardenable group layer plates were or - foils, which can process easily and be used with as simple a procedures for the coating of shaped parts as possible. The coated shaped parts are good mechanical characteristics, good stabilities against external influences, z. B. a good weather proofness exhibit and in particular against mechanical effects stably its, like z. B. a good scratching firmness have and a high elasticity to exhibit.

Accordingly the initially defined radiation-hardenable group layer plate or - foil, in following foil were briefly called, found. Also procedures for the coating of shaped parts with the foil and the coated shaped parts were found.

The foil consists compellingly of a substrate layer and a surface layer, which are indirectly applied on the substrate layer directly or, if further intermediate layers are present.

Surface layer

The surface layer is radiation hardenable. As surface layer therefore a radiation-hardenable mass use, which contains radical or ionisch hardenable groups (briefly hardenable groups, finds). Radical hardenable groups are preferential.

▲ top The radiation-hardenable mass transparency is preferential. Also after hardening the surface layer is preferential transparency D. h. this concerns a clear film of varnish.

A substantial component of the radiation-hardenable masses is the bonding agent, which trains the surface layer by film formation.

Preferably the radiation-hardenable mass contains a bonding agent selected out

- a) Polymere one with ethylenisch insatiated groups
- b) Mixtures of i) with ethylenisch insatiated, low-molecular connections
- c) Mixtures of satisfied thermoplastic polymers with ethylenisch insatiated connections

to i)

As polymers z are suitable. B. Polymere one of ethylenisch insatiated connections, in addition, polyesters, Polyether, polycarbonates, Polyepoxide or PU.

Are possible insatiated polyester resins, which consist dicarbonic acid essentially of Polyolen, in particular Diolen, and Polycarbonsäure, in particular, whereby one of the ester components satisfied a copolymerisierbare, ethylenisch < unge DP> N=3 group contains. Z. B. it concerns thereby maleic acid, fumaric acid or maleic acid anhydride.

Polymers of ethylenisch insatiated connections are preferential, as they will receive in particular by radical polymerization.

With the radical polymerized polymers it acts in particular around polymers, those to more than 40 Gew. - %,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

particularly prefers to more than 60 Gew. - % from acryl monomers, in particular, prefers C1-C4-Alkyl (meth) C1-C8 acrylates is developed. As ethylenisch insatiated groups polymers in particular (Meth) the groups of acryl contain. These know z. B. by conversion of (Meth) acrylic acid with epoxy groups in the polymer (z. B. by use of Glycidyl (meth) acrylate as Comonomer) bound to the polymer its.

Preferentially are likewise PU. This contained prefers groups of acryl, the z likewise as insatiated groups (Meth). B. by conversion of hydroxyalkyl (meth) are bound for acrylates with groups of isocyanates to the PU.

The polymers i) as such are thermoplastic processable.

ii)

The insatiated polymers i) can be used also in mixtures with ethylenisch insatiated, low-molecular connections.

As low-molecular connections in this connection connections with a pay-middle molecular weight are understood under 2000 g/mol (determined by gel permeation chromatography with polystyrene as standard).

Z are possible. B. radical polymerizable connections with only a ethylenisch insatiated, copolymerisierbaren group.

Z are mentioned. B. C1-C20-Alkyl (meth) of acrylates, Vinylaromaten with up to 20 C-atoms, Vinylester of carbonic acids containing up to 20 C-atoms, ethylenisch insatiated nitriles, Vinylether from 1 to 10 C-atoms containing alcohols and aliphatic hydrocarbons with 2 to 20, prefers 2 to 8 C-atoms and 1 or 2 double bonds.

As (Meth) acrylic acid alkyl esters such are preferential with a C1-C10-Alkylrest, like Methylmethacrylat, methyl acrylate, n-butyl acrylate, Ethylacrylat and 2-Ethylhexylacrylat.

In particular also mixtures (Meth) of the acrylic acid alkyl esters are suitable.

Vinylester of carbonic acids with 1 to 20 C-atoms are z. B. Vinylaurat, -, Vinylpropionat and vinyl acetate stearat.

As vinylaromatische connections z come. B. Vinyltoluol, alpha - Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol and preferably styrene in consideration.

Examples of nitriles are acrylonitrile and Methacrylnitril. Suitable Vinylether is z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl and - more octylether.

As not aromatic hydrocarbons with 2 to 20, prefer 2 to 8 C-atoms and or two olefinischen double bonds are mentioned butadiene, Isopren, as well as ethyls, propylene and Isobutylen.

Are possible preferentially, radical polymerizable connections with several ethylenisch insatiated groups. In particular it concerns here (Meth) acrylate connections, preferentially is in each case the acrylate connections, D. h. the derivatives of the acrylic acid.

Preferred (Meth) acrylate connections contain 2 to 20, prefers 2 to 10 and completely particularly prefers 2 to 6 copolymerisierbare, ethylenisch insatiated double bonds.

As (Meth) acrylate connections (Meth) acrylic acid esters and in particular acrylic acid esters of more-functional alcohols, in particular such, are mentioned which do not contain further functional groups or if necessary Ethergruppen apart from the hydroxyl groups. Examples of such alcohols are z. B. propylene glycol, and of them more highly representative, z condensed bifunctional alcohols, like ethyl glycol. B. like Diethylen glykol, tri ethyl glycol, Dipropylenglykol, tri propylene glycol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolic connections, as ethoxylierte and/or. propoxylierte until phenol, Cyclohexandimethanol, trifunctional and high-functional alcohols, like Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit and the appropriate alkoxylierten, in particular ethoxy and propoxylierte alcohols.

The Alkoxylierungsprodukte is available in well-known way by conversion of the managing alcohols with alkyl oxides, in particular ethyl or propylene oxide. Preferably the Alkoxylierungsgrad amounts to for each hydroxyl group 0 to 10, D. h. 1 mol of hydroxyl group can preferably be alkoxyliert with up to 10 mol alkyl oxides.

As (Meth) acrylate connections further polyesters (meth) of acrylates are mentioned, whereby it concerns (Meth) the acrylic acid esters of polyester oils.

As polyester oils z come. B. such in consideration, like them by Veresterung by Polycarbonsäuren, preferably dicarbonic acids, with Polyolen, preferably Diolen, to be manufactured can. The basic materials for such hydroxylgruppenhaltige polyesters are well-known the specialist. Preferred can as dicarbonic acids succinic acid, Glutarsäure, adipic acid, sebacic acid, o-Phthalsäure, their isomers and hydrogenation products as well as esterable derivatives, as anhydrides or dialkyl esters of the acids mentioned are used. As Polyole come the alcohols, preferably ethyl glycol, Propylenglykol-1,2 and - 1,3, specified above, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol as well as Polyglykole of the type of ethyl glycol and propylene glycol into consideration.

Polyesters (meth) of acrylates can in several stages or also single-step, like z. B. in EP 279,303 to be described, of acrylic acid, Polycarbonsäure, polyole be made.

iii)

As satisfied thermoplastic polymers z are suitable. B. Polymethyl metacrylate, polystyrene, impact resistant polymethyl metacrylate, impact resistant polystyrene, polycarbonate, PU.

The jet hardenability is ensured by the additive of a ethylenisch insatiated, radiate-hardenable connection. It can concern thereby one of the connections specified under i) and/or ii).

Substantial characteristic of the bonding agent i) to iii) is that the glass transition temperature (Tg) of the bonding agent lies above 40 DEG C, preferably above 50 DEG C, particularly preferentially above 60 DEG C. Generally the Tg does not exceed a value of 130 DEG C. (The data refer to the bonding agent before the radiation hardening.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The glass transition temperature T_g of the bonding agent can be determined with the DSC method (differential Scanning Calorimetry) in accordance with ASTM 3418/82.

Preferred the quantity amounts to the hardenable D. h. ethylenisch insatiated groups 0.001 to 0.2 mol, particularly 0.005 to 0.15 mol, completely particularly prefers 0.01 to 0.1 mol per 100 g of the bonding agent (firm), D prefers. h. without water or other solvents).

Preferred the bonding agent a viscosity from 0,02 to 100 Pas with 140 DEG C (determines in the Rotationsviskosimeter)

The radiation-hardenable masses can contain further components. Are mentioned in particular photo initiators, process means and stabilizers. With applications in the external area, D. h. for coatings, which are directly exposed to the daylight, the masses contain in particular of UV absorbers and radical inhibitors.

UV absorbers convert UV-RADIATION into heat energy. Well-known UV absorbers are Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäureester and Oxalanilide.

Radical inhibitors bind intermediär formed radicals. Important radical inhibitors are sterisch prevented amines, which admit as NECK (Hindered of amines Light Stabilizers) are.

For outside applications the content of UV absorbers and radical inhibitors amounts to altogether preferably 0.1 to 5 Gew. - Parts, particularly prefers 0.5 to 4 Gew. - Parts, related to 100 Gew. - Parts of the radiation-hardenable connections.

In all other respects the radiation-hardenable mass beside radiation-hardenable connections can contain also still of connections, which contribute by other chemical reactions to the hardening. Z are possible. B. Polyisocyanate, which interlace with hydroxyl or groups of amines.

The radiation-hardenable mass can do water and solvent-free, when solution or as dispersion are present.

Are preferential water and solvent-free radiation-hardenable masses or aqueous solutions or aqueous dispersions.

Water and solvent-free, radiation-hardenable masses are particularly preferential.

The radiation-hardenable mass is thermoplastic ductile and in particular extrudable.

The managing radiation-hardenable masses form the surface layer. The layer thickness (after drying process and hardening) amounts to prefers 10 to 100 μ M.

Substrate layer

The substrate layer serves as carrier and is to ensure a durably high tenacity of the overall system.

The substrate layer preferably consists of a thermoplastic polymer, in particular polymethyl metacrylates, Polybutylmethacrylate, PU, polyethylene terephthalates, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, polyvinyl chlorides, polyesters, polyolefins, PP, polycarbonates (PC), acrylonitrile butadiene styrene polymers (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymere (ASP), Acrylnitrilethylenpropylenendienstryolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether or their mixtures.

ASP is preferential, in particular in accordance with DE 196 51 350 and dazzles ASA/PC. Preferentially is likewise polymethyl metacrylate (PMMA) or impacttough-modified PMMA.

The layer thickness amounts to preferably 50 μ m up to 5 mm. , If the substrate layer is behind-squirted, 100 to 1000 μ m are particularly preferential, above all, in particular 100 to 500 μ M.

The polymer of the substrate layer can contain additives. In particular fillers or fibers come into consideration. The substrate layer can be also dyed and serve so at the same time as colorgiving layer.

Further layers

The foil can contain further layers beside the surface layer and the substrate layer.

Z are possible. B. colorgiving intermediate layers or far layers from thermoplastic material (thermoplastic intermediate layers), which strengthen the foil or serve as interfaces.

Thermoplastic intermediate layers can consist of the polymers specified above under substrate layer.

In particular polymethyl metacrylate (PMMA) is preferential, preferably impacttough-modified PMMA. Mentioned is also PU. Colorgiving layers can likewise consist of the polymers mentioned.

They contain coloring materials or pigments, which are distributed in the polymer layer.

A preferential foil has z. B. the following layer structure, whereby the alphabetical sequence corresponds to the spatial arrangement:

- A) Surface layer
- B) thermoplastic intermediate layer (optional)
- C) colorgiving intermediate layer (optional)
- D) Substrate layer
- E) Adhesive layer (optional)

On the rückwertigen side (short back) of the substrate layer (D. h. the object turned side which can be coated) an adhesive layer can be used up, if the foil is to be stuck on the substrate.

On the transparent surface layer a protective layer, z can. B. a taking off foil, which prevents an unintentional hardening,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

applied its. The thickness knows z. B. 50 to 100 μm amounts to. The protective layer knows z. B. of polyethylene or Polytherephthalat consist. Before the irradiation the protective layer can be removed.

In addition, the irradiation can take place via the protective layer, in addition the protective layer must be in the wavelength coverage of the irradiation transparency.

The total thickness of the foil amounts to preferably 50 to 1000 μm .

Production of the composite slab or - foil

The production of a group from the layers B) to D) knows z. B. via Coextrusion all or some of the layers take place.

The Coextrusion the individual components are made fluid in Extrudern and brought so with one another over special devices in contact that the foils with that result to managing described Schichtfolge. For example the components can be coextrudiert by a slot die. This procedure is described in the EP-A2-0 225,500. In addition of the procedures described there also the so-called adapter coextrusion can be used.

The group can in usual procedures, z. B. by Coextrusion, as managing described, or by lamination of the layers, z. B. in a heatable gap, to be manufactured. First such a group from the layers with exception of the surface layer can be manufactured and afterwards the surface layer in usual procedures be applied.

The radiation-hardenable mass can in simple way z. B. by pouring, roles, blades, syringe etc. on the substrate layer and/or. the group to be laid on and dried if necessary.

The radiation-hardenable mass, D is preferred. h. the surface layer extrudes. If necessary the radiation-hardenable mass can be coextrudiert also with a further or several further layers.

With the extruding (included Coextrusion) of the radiation-hardenable masses the production of the radiation-hardenable mass can take place via mixing the components and the production of the surface layer in a processing step.

In addition thermoplastic components, z can. B. insatiated polymers i) satisfied polymers under iii) (see above) in extrusion to be first melted. The necessary fusing temperature depends on respective polymers. Preferably after the melt open procedure the further components, in particular radiation-hardenable, can be metered low-molecular connections ii) (see above). Connections work as softeners, so that the temperature, with which the mass is present as melt, lowers itself. The temperature with addition of the radiation-hardenable connection must be in particular under a so-called critical temperature, at which a thermal hardening of the radiation-hardenable connection takes place.

The critical temperature leaves itself easy by a calorimetric measurement, D. h. the Wärmeaufnahme with rising temperature according to the determination of the glass transition temperature described above determine.

The radiation-hardenable mass becomes then direct as surface layer on the existing group or, in case of which Coextrusion extrudes, with layers of the group. By the extruding the group layer plate becomes or - foil keep direct.

The surface layer is blockfest, D. h. sticks not, and is radiate interlacable. The composite slab or - foil is thermalflexibly ductile. If desired can directly after the production of the composite slab or - foil a protective layer (protective plastic film) on the surface layer be put down.

The group layer plate or - foil has a high gloss and good mechanical characteristics. Cracking is hardly to be observed.

The stretch ability of the group layer plate or - foil amounts to preferably at least 100%, related to the not stretched condition (with 140 DEG C, a thickness of 30 μm).

Use procedure

The foil can be stored without selective hardening (as in DE-A-196 28,966 is described) up to later application.

A gluing or a degradation of the application technology characteristics up to later application is not hardly to be observed or.

The foil is used preferentially as coating means. Preferably thereby first the coating of the substrates and afterwards the hardening of the surface layer take place via radiation.

The coating can take place via gluing the foil on the substrates. The foil is preferably provided with the adhesive layer E in addition on the back of the substrate layer. As substrates such are suitable from wood, plastic, metal.

The coating can take place also via Hinterspritzen of the foil. In addition the foil is behind-squirted preferably in a depth tool punched and the back of the substrate layer with plastic mass. With the plastic mass it acts z. B. around polymers, which were specified above during the description of the substrate layer or z. B. around PU, in particular polyurethan-foam. Polymers know additives, in particular z. B. Fibers, as glass fibers or fillers contain.

The radiation hardening of the surface layer effected thereby preferably after the deep-drawing procedure and particularly prefers after the Hinterspritzen of the foil.

The radiation hardening takes place with light high-energy, z. B. UV light or electron beams. The radiation hardening can take place at higher temperatures. Thereby a temperature is preferential above the T_g of the radiation-hardenable bonding agent.

As far as also Vernetzer are contained, which cause an additional thermal cross-linking, z. B. , Z knows isocyanates. B. at the same time or also after the radiation hardening thermal cross-linking by rise in temperature on up to 150 DEG C, up to 130 DEG C to be preferably accomplished.

Areas of application and advantages

The foils can be used for the coating of molded articles. Arbitrary molded articles are accessible. Particularly to be preferred the foils for the coating of molded articles uses, with which it depends on very good surface properties, a high

THIS PAGE BLANK (USPTO)

weather proofness as well as good UV stability. The received surfaces are besides very scratch-proof and haftfest, so that a destruction of the surfaces by Zerkrazten or replacement of the surfaces is prevented reliably. Thus molded articles are for use in the external area outside an area of application preferential by buildings. In particular the foils are used for the coating of motor vehicle parts, z. B. come fenders, door linings, bumpers, spoiler, aprons, like also outside mirrors into consideration.

Examples

I synthesis of a radiation-hardenable lacquer

426.2 g Isopropylidencyclohexanol were roughly dispersed in 566,3 g Hydroxyethylacrylat with 60 DEG C under agitating. To this suspension 1695.2 g of an ISO cyanogen urate were given to 1.34 g Hydrochinonmonomethylether, 2.69 g 1,6-ditert-Butyl-para-Kresol and 0.134 g Phenothiazin by Hexamethylendiisocyanat. After the addition of 0,538 g Dibutylzinndilaurat warms up the beginning within 20 minutes to 93 DEG C. After cooling on 75 DEG C 300 g acetone are metered. After the NCO value on 0,66% was fallen, again 370 g acetone was added, before 14.87 g methanol was course-dripped. Afterwards with 60 DEG C so long agitated to the NCO value had sunk on 0. The resin was shifted with a suitable photo initiator, laid on to a Luran S 797 Hinterspritzfolie and exposed with 100 DEG C. The pencil hardness of the foils certainly according to ASTM D 3363. Pencil hardness of the painted foil: 2H

Comparison: Pencil hardness of the untreated Hinterspritzfolie (Luran S 797): B

Comparison: Pencil hardness of the Hinterspritz protective plastic film (Lucryl G 87): more softly than 6B

Two unhardened Acrylierte Polyacrylate with different Tg values as well as the unhardened urethane acrylate were laid on on a Luran S transparency and at increased temperature punched. After the deep-drawing the foils were exposed with 100 DEG C.

Hardness of the foils:

Urethane acrylate: 2H

Binder resin (Tg (before exposure) = 46 DEG C): 3H

Binder resin (Tg (before exposure) = -6 DEG C): H

II production of a radiation-hardenable surface layer

IIa

First a photoactive mixture was manufactured by mixing the following components:

EMI12.1

In an extrusion the polymethyl metacrylate (PMMA) was melted Lucryl TM G 55 with 190 to 220 DEG C and the photoactive mixture (part by weight of the mixture on three parts by weight Lucryl) was proportioned into the melt below 170 DEG C. The received melt was extruded as radiation-hardenable foil.

The received foil was blockfest (D. h. not sticking), the received sandwich foil ductile and deep-drawable. The hardening by precipitation of the radiation-hardenable surface layer took place with UV light. (120 W/cm, volume speed of 2 to 3 m/min).

IIb

The photoactive mixture consisted of:

EMI13.1

In an extrusion the PU KU-1-8602 (Bavarian) was melted with 180 to 220 DEG C and the photoactive mixture (part by weight on three parts by weight a PU) into the melt with 160 DEG C was proportioned. The received melt was extruded as radiation-hardenable foil.

The received surface layer was blockfest, the received foil ductile and deep-drawable.

The hardening by precipitation of the radiation-hardenable surface layer took place with UV light (120 W/cm, volume speed of 2 to 3 m/min).

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 17 965 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 199 17 965.4
⑦② Anmeldetag: 21. 4. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 26. 10. 2000

⑤① Int. Cl. 7:
B 32 B 27/32
B 32 B 27/30
B 32 B 31/28
B 29 C 59/16
B 29 D 9/00

DE 199 17 965 A 1

⑦① **Anmelder:**

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE; BASF AG,
67063 Ludwigshafen, DE

⑦② **Erfinder:**

Königer, Rainer, Dr., 63329 Egelsbach, DE; Beck,
Erich, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Grefenstein,
Achim, Dr., 67122 Altrip, DE; Schwalb, Reinhold,
Dr., 67157 Wachenheim, DE; Aichholzer, Walter,
Dipl.-Ing., 71282 Hemmingen, DE; Gruber, Thomas,
Dr., 89231 Neu-Ulm, DE; Holdik, Karl, Dr., 89081
Ulm, DE; Veeh, Margit, Dipl.-Ing., 89073 Ulm, DE;
Vogel, Claudia, Dipl.-Ing., 70597 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie
⑤⑦ Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie
aus mindestens einer Substratschicht und einer Deck-
schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht
aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasüber-
gangstemperatur oberhalb 40°C besteht.

DE 199 17 965 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C besteht.

Desweiteren betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatten oder -folie sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen, welche mit dieser Platte oder Folie beschichtet sind.

Aus DE-A-196 28 966 und DE-A-196 54 918 sind Lackfolien bekannt, wobei der Lack eine Glasübergangstemperatur unter 40°C aufweist. Die Härtung muß in zwei Schritten erfolgen. Vor dem Aufkleben der Folie auf Substrate erfolgt eine Teilhärtung, danach die Endhärtung.

Aus EP-A-361 351 ist ebenfalls eine Lackfolie bekannt. Hier erfolgt die Strahlungshärtung der Folie vor dem Aufbringen der Folie auf die zu beschichtenden Formteile.

In DE-A-196 51 350 (O.Z. 47587) werden Verbundschichtplatten und -folien beschrieben, die aus thermoplastischen Materialien bestehen und keine strahlungshärtbare Beschichtung aufweisen.

Nachteilig bei den bisher bekannten strahlungshärtbaren Lackfolien ist, daß die Strahlenhärtung oft in mehreren Schritten erfolgen muß, wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist. Bei einer vollständigen Strahlungshärtung der Folie vor dem Beschichtungsvorgang wird die Folie oft spröde und schwer verformbar, was nachteilig für die weitere Verarbeitung der Folie ist.

Mit bisher bekannten strahlungshärtbaren Folien haben die beschichteten Formteile oft eine mangelnde Kratzfestigkeit und eine mangelnde Elastizität bei mechanischen Einwirkungen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder -folien, welche sich leicht verarbeiten und mit möglichst einfachen Verfahren zur Beschichtung von Formteilen verwenden lassen. Die beschichteten Formteile sollen gute mechanische Eigenschaften, gute Beständigkeiten gegen äußere Einflüsse, z. B. eine gute Witterungsbeständigkeit aufweisen und insbesondere gegen mechanische Einwirkungen stabil sein, wie z. B. eine gute Kratzfestigkeit haben und eine hohe Elastizität aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierte strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie, im nachfolgenden kurz Folie genannt, gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Beschichtung von Formteilen mit der Folie und die beschichteten Formteile.

Die Folie besteht zwingend aus einer Substratschicht und einer Deckschicht, die auf die Substratschicht direkt oder, falls weitere Zwischenschichten vorhanden sind, indirekt aufgebracht ist.

Deckschicht

Die Deckschicht ist strahlungshärtbar. Als Deckschicht findet daher eine strahlungshärtbare Masse Verwendung, die radikalisch oder ionisch härtbare Gruppen (kurz härtbare Gruppen) enthält. Bevorzugt sind radikalisch härtbare Gruppen.

Bevorzugt ist die strahlungshärtbare Masse transparent. Auch nach erfolgter Härtung ist die Deckschicht bevorzugt transparent d. h. es handelt sich um eine Klarlackschicht.

Wesentlicher Bestandteil der strahlungshärtbaren Massen ist das Bindemittel, welches durch Filmbildung die Deckschicht ausbildet.

Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare Masse ein Bindemittel ausgewählt aus

- i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen
- ii) Mischungen von i) mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen
- iii) Mischungen von gesättigten thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen

zu i)

Als Polymere geeignet sind z. B. Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aber auch Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polyepoxide oder Polyurethane.

In Betracht kommen ungesättigte Polyesterharze, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z. B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugt sind Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie sie insbesondere durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

Bei den radikalisch polymerisierten Polymeren handelt es sich insbesondere um Polymere, die zu mehr als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren, insbesondere C₁-C₈, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut sind. Als ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten die Polymeren insbesondere (Meth)acrylgruppen. Diese können z. B. durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Epoxidgruppen im Polymer (z. B. durch Mitverwendung von Glycidyl(meth)acrylat als Comonomer) an das Polymer gebunden sein.

Bevorzugt sind ebenfalls Polyurethane. Diese enthalten bevorzugt als ungesättigte Gruppen ebenfalls (Meth)acrylgruppen, die z. B. durch Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Isocyanatgruppen an das Polyurethan gebunden sind.

Die Polymere i) als solche sind thermoplastisch verarbeitbar.

ii)

Die ungesättigten Polymere i) können auch in Mischungen mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen verwendet werden.

Als niedermolekulare Verbindungen werden in diesem Zusammenhang Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht unter 2000 g/mol verstanden (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

In Betracht kommen z. B. radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe.

Genannt seien z. B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z. B. Vinyltoluol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Geeignete Vinylether sind z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

In Betracht kommen bevorzugt, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen. Insbesondere handelt es sich hierbei um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d. h. die Derivate der Acrylsäure.

Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylethanol, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d. h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z. B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

iii)

Als gesättigte thermoplastische Polymere geeignet sind z. B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane.

Die Strahlenhärbarkeit wird durch den Zusatz einer ethylenisch ungesättigten, strahlenhärtbaren Verbindung gewährleistet. Es kann sich dabei um eine der unter i) und/oder ii) aufgeführten Verbindungen handeln.

Wesentliches Merkmal des Bindemittels i) bis iii) ist, daß die Glasübergangstemperatur (T_g) des Bindemittels oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 50°C, besonders bevorzugt oberhalb 60°C liegt. Im allgemeinen überschreitet die T_g nicht einen Wert von 130°C. (Die Angaben beziehen sich auf das Bindemittel vor der Strahlungshärtung.)

Die Glasübergangstemperatur T_g des Bindemittels läßt sich mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82 bestimmen.

Bevorzugt beträgt die Menge der härtbaren d. h. ethylenisch ungesättigten Gruppen 0,001 bis 0,2 Mol, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,15 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol pro 100 g des Bindemittels (fest), d. h. ohne Wasser oder sonstige Lösemittel).

Bevorzugt hat das Bindemittel eine Viskosität von 0,02 bis 100 Pas bei 140°C (bestimmt im Rotationsviskosimeter)

Die strahlungshärtbaren Massen können weitere Bestandteile enthalten. Genannt seien insbesondere Photoinitiatoren, Verlaufsmittel und Stabilisatoren. Bei Anwendungen im Außenbereich, d. h. für Beschichtungen, welche dem Tageslicht

direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

UV-Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Bekannte UV-Absorber sind Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäureester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermediär gebildete Radikale. Bedeutende Radikalfänger sind sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% Teile, bezogen auf 100 Gew.-% Teile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Im übrigen kann die strahlungshärtbare Masse neben strahlungshärtbaren Verbindungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen z. B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbare Masse kann wasser- und lösemittelfrei, als Lösung oder als Dispersion vorliegen.

Bevorzugt sind wasser- und lösemittelfreie strahlungshärtbare Massen oder wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen.

Besonders bevorzugt sind wasser- und lösemittelfreie, strahlungshärtbare Massen.

Die strahlungshärtbare Masse ist thermoplastisch verformbar und insbesondere extrudierbar.

Die vorstehenden strahlungshärtbaren Massen bilden die Deckschicht. Die Schichtdicke (nach Trocknung und Härtung) beträgt bevorzugt 10 bis 100 µm.

20 Substratschicht

Die Substratschicht dient als Träger und soll eine dauerhaft hohe Zähigkeit des Gesamtverbundes gewährleisten.

Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate (PC), Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylnitrilacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

Bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 196 51 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 50 µm bis zu 5 mm. Besonders bevorzugt, vor allem, wenn die Substratschicht hinterspritzt wird, ist 100 bis 1000 µm, insbesondere 100 bis 500 µm.

Das Polymer der Substratschicht kann Additive enthalten. Insbesondere kommen Füllstoffe oder Fasern in Betracht. Die Substratschicht kann auch eingefärbt sein und so gleichzeitig als farbgebende Schicht dienen.

35 Weitere Schichten

Die Folie kann neben der Deckschicht und der Substratschicht weitere Schichten enthalten.

In Betracht kommen z. B. farbgebende Zwischenschichten oder weitere Schichten aus thermoplastischem Material (thermoplastische Zwischenschichten), welche die Folie verstärken oder als Trennschichten dienen.

Thermoplastische Zwischenschichten können aus den oben unter Substratschicht aufgeführten Polymeren bestehen.

Bevorzugt ist insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), vorzugsweise schlagzähmodifiziertes PMMA. Genannt sei auch Polyurethan. Farbgebende Schichten können ebenfalls aus den genannten Polymeren bestehen.

Sie enthalten Farbstoffe oder Pigmente, welche in der Polymerschicht verteilt sind.

Eine bevorzugte Folie hat z. B. folgenden Schichtaufbau, wobei die alphabetische Reihenfolge der räumlichen Anordnung entspricht:

- A) Deckschicht
- B) thermoplastische Zwischenschicht (optional)
- C) farbgebende Zwischenschicht (optional)
- 50 D) Substratschicht
- E) Klebstoffschicht (optional)

Auf der rückwertigen Seite (kurz Rückseite) der Substratschicht (d. h. der dem zu beschichtenden Objekt zugewandten Seite) kann eine Klebstoffschicht aufgebracht sein, falls die Folie auf das Substrat geklebt werden soll.

Auf der transparenten Deckschicht kann eine Schutzschicht, z. B. eine Abziehfolie, die ein unbeabsichtigtes Aushärten verhindert, aufgebracht sein. Die Dicke kann z. B. 50 bis 100 µm betragen. Die Schutzschicht kann z. B. aus Polyethylen oder Polythephtalat bestehen. Vor der Bestrahlung kann die Schutzschicht entfernt werden.

Die Bestrahlung kann aber auch durch die Schutzschicht erfolgen, dazu muß die Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Bestrahlung transparent sein.

Die Gesamtdicke der Folie beträgt vorzugsweise 50 bis 1000 µm.

Herstellung der Verbundplatte oder -folie

Die Herstellung eines Verbundes aus den Schichten B) bis D) kann z. B. durch Coextrusion aller oder einiger der Schichten erfolgen.

Zur Coextrusion werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-

A2-0 225 500 erläutert. In Ergänzung zu den dort beschriebenen Verfahren kann auch die sogenannte Adapter-Coextrusion eingesetzt werden.

Der Verbund kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Coextrusion, wie vorstehend beschrieben, oder durch Kaschierung der Schichten, z. B. in einem beheizbaren Spalt, hergestellt werden. Zunächst kann so ein Verbund aus den Schichten mit Ausnahme der Deckschicht hergestellt und danach die Deckschicht nach üblichen Verfahren aufgebracht werden.

Die strahlungshärtbare Masse kann in einfacher Weise z. B. durch Gießen, Rollen, Rakeln, Spritzen etc. auf die Substratschicht bzw. den Verbund aufgetragen werden und gegebenenfalls getrocknet werden.

Bevorzugt wird die strahlungshärtbare Masse, d. h. die Deckschicht extrudiert. Gegebenenfalls kann die strahlungshärtbare Masse auch mit einer weiteren oder mehreren weiteren Schichten coextrudiert werden.

Bei der Extrusion (eingeschlossen Coextrusion) der strahlungshärtbaren Massen kann die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse durch Mischen der Bestandteile und die Herstellung der Deckschicht in einem Arbeitsgang erfolgen.

Dazu können thermoplastische Bestandteile, z. B. ungesättigte Polymere i) der gesättigte Polymere unter iii) (siehe oben) im Extruder zunächst aufgeschmolzen werden. Die notwendige Schmelztemperatur hängt vom jeweiligen Polymeren ab. Vorzugsweise nach dem Aufschmelzvorgang können die weiteren Bestandteile, insbesondere strahlungshärtbare, niedermolekulare Verbindungen ii) (siehe oben) zudosiert werden. Die Verbindungen wirken als Weichmacher, so daß sich die Temperatur, bei der die Masse als Schmelze vorliegt, absenkt. Die Temperatur bei Zugabe der strahlungshärtbaren Verbindung muß insbesondere unter einer sogenannten kritischen Temperatur liegen, bei der eine thermische Härtung der strahlungshärtbaren Verbindung erfolgt.

Die kritische Temperatur läßt sich leicht durch eine kalorimetrische Messung, d. h. der Wärmeaufnahme mit steigender Temperatur entsprechend der oben beschriebenen Bestimmung der Glasübergangstemperatur ermitteln.

Die strahlungshärtbare Masse wird dann direkt als Deckschicht auf den vorhandenen Verbund oder, im Falle der Coextrusion, mit Schichten des Verbundes extrudiert. Durch die Extrusion wird die Verbundschichtplatte oder -folie unmittelbar erhalten.

Die Deckschicht ist blockfest, d. h. klebt nicht, und ist strahlenvernetzbar. Die Verbundplatte oder -folie ist thermoelastisch verformbar. Falls gewünscht kann direkt nach der Herstellung der Verbundplatte oder -folie eine Schutzschicht (Schutzfolie) auf die Deckschicht abgelegt werden.

Die Verbundschichtplatte oder -folie hat einen hohen Glanz und gute mechanische Eigenschaften. Rißbildung ist kaum zu beobachten.

Die Dehnungsfähigkeit der Verbundschichtplatte oder -folie beträgt vorzugsweise mindestens 100%, bezogen auf den nicht gedehnten Zustand (bei 140°C, einer Dicke von 30 µm).

Verwendungsverfahren

Die Folie kann ohne Teilhärtung (wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist) bis zur späteren Anwendung gelagert werden.

Eine Verklebung oder Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften bis zur späteren Anwendung ist nicht oder kaum zu beobachten.

Die Folie wird bevorzugt als Beschichtungsmittel verwendet. Vorzugsweise erfolgt dabei zunächst die Beschichtung der Substrate und danach die Härtung der Deckschicht durch Strahlung.

Die Beschichtung kann durch Aufkleben der Folie auf die Substrate erfolgen. Die Folie ist dazu auf der Rückseite der Substratschicht vorzugsweise mit der Klebstoffschicht E versehen. Als Substrate eignen sich solche aus Holz, Kunststoff, Metall.

Die Beschichtung kann auch durch Hinterspritzen der Folie erfolgen. Dazu wird die Folie vorzugsweise in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit Kunststoffmasse hinterspritzt. Bei der Kunststoffmasse handelt es sich z. B. um Polymere, welche oben bei der Beschreibung der Substratschicht aufgeführt wurden oder z. B. um Polyurethan, insbesondere Polyurethanschaum. Die Polymeren können Additive, insbesondere z. B. Fasern, wie Glasfasern oder Füllstoffe enthalten.

Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt dabei vorzugsweise nach dem Tiefziehvorgang und besonders bevorzugt nach dem Hinterspritzen der Folie.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichem Licht, z. B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Die Strahlungshärtung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der Tg des strahlungshärtbaren Bindemittels.

Soweit auch Vernetzer enthalten sind, die eine zusätzliche thermische Vernetzung bewirken, z. B. Isocyanate, kann z. B. gleichzeitig oder auch nach der Strahlungshärtung die thermische Vernetzung durch Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 130°C durchgeführt werden.

Anwendungsgebiete und Vorteile

Die Folien können zur Beschichtung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Folien zur Beschichtung von Formkörpern verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die erhaltenen Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen eingesetzt, z. B. kommen Kotflügel, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoiler, Schürzen, wie auch Außenspiegel in Betracht.

Beispiele

I Synthese eines strahlungshärtbaren Lacks

- 5 426,2 g Isopropylidencyclohexanol wurden in 566,3 g Hydroxyethylacrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden 1695,2 g eines Isocyanurats von Hexamethylendiisocyanat, 1,34 g Hydrochinonmonomethylether, 2,69 g 1,6-ditert-Butyl-para-Kresol und 0,134 g Phenothiazin gegeben. Nach der Zugabe von 0,538 g Dibutylzinnndilaurat erwärmt sich der Ansatz innerhalb von 20 Minuten auf 93°C. Nach Abkühlung auf 75°C werden 300 g Aceton zudosiert. Nachdem der NCO-Wert auf 0,66% gefallen war, wurde nochmals 370 g Aceton zugegeben, bevor 14,87 g
- 10 Methanol zugetropft wurde. Danach wurde bei 60°C so lange gerührt bis der NCO-Wert auf 0 gesunken war. Das Harz wurde mit einem geeigneten Photoinitiator versetzt, auf eine Luran S 797 Hinterspritzfolie aufgetragen und bei 100°C belichtet. Die Bleistifthärte der Folien wurde bestimmt nach ASTM D 3363. Bleistifthärte der lackierten Folie: 2H
- Vergleich: Bleistifthärte der unbehandelten Hinterspritzfolie (Luran S 797): B
- Vergleich: Bleistifthärte der Hinterspritz-Schutzfolie (Lucryl G 87): weicher als 6B
- 15 Zwei ungehärtete Acrylierte Polyacrylate mit unterschiedlichen Tg Werten sowie das ungehärtete Urethanacrylat wurden auf eine Luran S Trägerfolie aufgetragen und bei erhöhter Temperatur tiefgezogen. Nach dem Tiefziehen wurden die Folien bei 100°C belichtet.
- Härte der Folien:
- Urethanacrylat: 2H
- 20 Binderharz (Tg (vor Belichtung) = 46°C): 3H
- Binderharz (Tg (vor Belichtung) = -6°C): H

II Herstellung einer strahlungshärtbaren Deckschicht

25

IIa

Zunächst wurde eine photoaktive Mischung durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt:

Material	Gew. - %	chemischer Aufbau
30 Ebecryl® 40	23	Alkoxyliertes Pentaerythrittriacyrlat (UCB)
Ebecryl® IRR 264	41	Triacyrlat eines Tris-(2-hydroxy-ethyl)-isocyanurat (UCB)
35 Ebecryl® 1290	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
Ebecryl® 5129	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
40 Ebecryl® 350	5	Silicondiacyrlat (UCB)
Tinuvin® 292	1	HALS-Additiv (Ciba SC)
Tinuvin® 400	1	UV-Adsorber (Ciba SC)
45 Irgacure® 184	6	Photoinitiator (Ciba SC)
Lucirin® TPO	1	Photoinitiator (BASF)

- 50 In einem Extruder wurde das Polymethylmethacrylat (PMMA) Lucryl® G 55 bei 190 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil der Mischung auf drei Gewichtsteile Lucryl) in die Schmelze unterhalb 170°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Folie war blockfest (d. h. nicht klebend), die erhaltene Verbundfolie verformbar und tiefziehfähig. Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht. (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

55

IIb

Die photoaktive Mischung bestand aus:

60

65

Material	Gew.-%	chemischer Aufbau	
Ebecryl 2000	43	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)	
Ebecryl 264	22	aliphatisches Triacrylat eines Urethanacrylat in HDDA (UCB)	5
Lucirin TPO-L	1	Photoinitiator (BASF)	
CGI 184	5	Photoinitiator (Ciba SC)	10
Tinuvin 292	2	HALS-Additiv (Ciba SC)	
Tinuvin 400	2	UV-Adsorber (Ciba SC)	
SR 9003	7	Propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat (Cray-Valley)	15
Ebecryl 350	2	Silicondiacrylat (UCB)	
CN 965	10	Aliphatisches UR-Ac (Cray-Valley)	
SR 344	5	Polyethylenglycoldiacrylat (Cray-Valley)	20

In einem Extruder wurde das Polyurethan KU-1-8602 (Bayer) bei 180 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil auf drei Gewichtsteile Polyurethan) in die Schmelze bei 160°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert. 25

Die erhaltene Deckschicht war blockfest, die erhaltene Folie verformbar und tiefziehfähig.

Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min). 30

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C enthält. 35
2. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht transparent ist.
3. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei sich zwischen der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.
4. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylat befindet. 40
5. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die strahlungshärtbare Masse unvernetzt ist.
6. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit niedermolekularen, strahlungshärtbaren Verbindungen oder Mischungen von gesättigten, thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält. 45
7. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Substratschicht um eine Schicht aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate, Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylnitrilacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen handelt.
8. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse in Form einer Schmelze, Lösung oder Dispersion aufgetragen wird und die Beschichtung im Falle der Lösung oder Dispersion getrocknet wird. 50
9. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse extrudiert wird.
10. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte und -folie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse und mindestens eine weitere Schicht coextrudiert werden. 55
11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 auf die Formteile aufgebracht wird und danach die Deckschicht durch Strahlung gehärtet wird. 60
12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen aus Kunststoff, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit der Kunststoffmasse hintergespritzt wird, wobei die Strahlungshärtung der Deckschicht nach dem Tiefziehvorgang oder nach dem Hinterspritzen erfolgt. 65
13. Beschichtete Formteile, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -